

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192565

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08J 5/00
C08K 5/5313
C08L 25/04
C08L 51/04

(21)Application number : 2000-002101

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.2000

(72)Inventor : MURAKAMI TAKESHI

(54) FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant thermoplastic resin composition excellent in heat resistance, flame-retardation, and molding processability, and a molding formed by molding the composition.

SOLUTION: This flame-retardant thermoplastic resin composition contains 100 pts.wt. thermoplastic resin and 5-30 pts.wt. dihydrooxa phosphaphenanthrene phosphorus compound represented by 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, and/or 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

8/11

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192565

(P2001-192565A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テームト* (参考)
C08L 101/00		C08L 101/00	4F071
C08J 5/00	CER	C08J 5/00	4J002
C08K 5/5313		C08K 5/5313	
C08L 25/04		C08L 25/04	
51/04		51/04	
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-2101 (P2000-2101)
(22) 出願日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目6番1号
(72) 発明者 村上 毅
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
Fターム (参考) 4F071 AA02 AA10 AA10X AA22 AA22
X AA77 AC16 AE07 BA01 BB0
5 BC01
4J002 BC031 BC061 BC071 BN061 B
N121 BN141 BN151 BN161 EW
136 FD170 GG01 GQ00

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、難燃性及び成形加工性の全てに優れる難燃性樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体を提供すること。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部と、

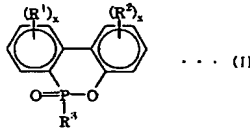
(B) 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、及び/又は10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン=10-オキサイドに代表されるジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物5~30重量部とを含む難燃性熱可塑性樹脂組成物である。

FP04-0105- 00W0-NC
04.7.-6
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

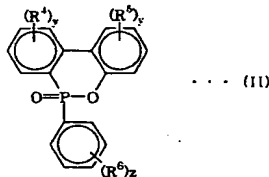
【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部と、一般式(I)

【化1】



〔式中、R¹ 及びR² は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、R³ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基又はアルキル基を示す。xは、1～4の整数を示す。〕で表わされる化合物及び／又は一般式(II)

【化2】



〔式中、R⁴ 及びR⁵ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、R⁶ は同一または異なって水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基又はアルキル基を示す。yは、1～4の整数を示し、zは1～5の整数を示す〕で表わされる化合物からなるジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物5～30重量部とを含むことを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分の一般式(I)で表わされる化合物が、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 成分の一般式(I)で表わされる化合物が、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン=10-オキサイドである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 スチレン系樹脂がゴム変性スチレン系樹脂である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性熱可塑性樹

脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性や成形加工性と共に難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、熱可塑性樹脂組成物は成形性が容易であることから、OA機器、電気・電子分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。そのうち難燃性を要求される分野、例えば各種電気・電子機器のハウジング類、ケース類、トナーカートリッジ容器、シャーシ部材及び内部部品などの分野においては、適切な機械的特性と共に難燃性を有する樹脂が用いられている。従来、このような難燃性樹脂には、難燃剤として有機ハロゲン化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を添加することが主に行われている。さらに、近年の環境問題により、これらハロゲン系有機化合物やアンチモン化合物を含まない樹脂が強く要望され、最近では、水和金属化合物やリン系化合物を添加することにより、樹脂に難燃性を付与する方法が知られている。しかし、水和金属化合物を添加する方法(特公昭63-52670号公報)では、所望の難燃性を得るためには、それを多量に用いる必要があり、その結果機械的特性が損なわれる欠点があった。

【0003】 また、リン系化合物を添加する方法としては、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル、有機リン化合物及びトリアジン化合物よりなる難燃性樹脂組成物(欧州特許第311909号明細書)、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル及び赤磷よりなる難燃性樹脂組成物(米国特許第3663654号明細書)、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル及び有機リン化合物よりなる難燃性樹脂組成物(特開昭57-153035号公報)が開示されている。しかしながら、これらに記載されている樹脂組成物は、難燃性には優れているものの、流動性の低いポリフェニレンエーテルを用いるため、樹脂組成物の成形性が劣るという欠点があった。また、有機リン化合物により材料の耐熱性を大幅に低下させるという問題があった。さらに、赤磷添加の場合は、材料の耐熱性の低下は少ないが、流動性が低下するなどの問題があった。また、ゴム強化熱可塑性樹脂組成物の耐変色性の改善のために、ジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物を添加する方法が提案されているが(特開平11-228765号公報、特開平9-143303号公報)、これらの技術は難燃化を目的とするものではなく、また、その添加量は5重量部未満のものである。

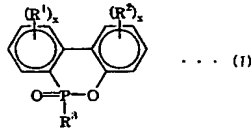
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、成形加工性(流動性)および難燃性に優れると共に、耐衝撃性、耐熱性などの樹脂特性のバランスのとれた難燃性樹脂組成物及びそれを用いてなる成形体を提供することを目的とするものである。

【0005】

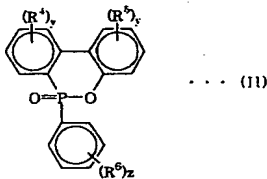
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、熱可塑性樹脂に特定の有機リン化合物を添加することにより、その目的を達成し得ることを見出した。すなわち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂100重量部と、一般式(I)

【化3】



【式中、R¹及びR²は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、R³は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基又はアルキル基を示す。xは、1～4の整数を示す。】で表わされる化合物及び／又は一般式(II)

【化4】



【式中、R⁴及びR⁵は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、R⁶は同一または異なって水素原子、ハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基又はアルキル基を示す。yは、1～4の整数を示し、zは1～5の整数を示す】で表わされる化合物からなるジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物5～30重量部とを含むことを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物において、(A)成分としての熱可塑性樹脂には、特に制限はなく、例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系、変性ポリフェニレンエーテル系などの樹脂が挙げられる。これらの中では、ポリスチレン樹脂、AS樹脂(アクリロニトリル-スチレン共重合体)、MS樹脂(メタクリル-スチレン共重合体)、ゴム変性スチレン系樹脂などのポリスチレン系樹脂が好ましく、特にゴム変性スチレン系樹脂が好適に用いられる。ここで、ゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴ

ム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0007】上記のゴム変性スチレン系樹脂の製造において、ゴム状重合体の存在下に重合される芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレンなどがあり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合したものでもよい。また、必要に応じ、芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体成分を一種以上導入することができる。例えば、耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記他の単量体成分の含量は0～40重量%であることが好ましい。

【0008】一方、ビニル芳香族系重合体マトリックス中に分散しているゴム状重合体のガラス転移温度(T_g)は-30℃以下であることが好ましい。-30℃を越えると耐衝撃性が低下する傾向がある。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)などを挙げることができる。その中では特にジエン系ゴムが好ましい。

【0009】本発明における熱可塑性樹脂として好ましいゴム変性スチレン系樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)、MBS樹脂(メタクリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル-ブタジエン-スチレン共重合体)などが挙げられる。前記ゴム変性スチレン系樹脂において、ゴム状重合体は、ゴム状重合体と重合用単量体との合計に対して、好ましくは1～80重量%、特に5～50重量%が好ましい。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスがとれなくなることがある。さらに、スチレン系重合体のゴム粒子面

積平均粒子径は、0.1～5.0 μm が好ましく、特に0.2～3.0 μm が好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0010】次に、本発明の(B)成分としての前記一般式(I)で表わされる化合物における置換基 R^1 、 R^2 としては、例えば、水素原子、塩素、臭素などのハロゲン原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*t*-ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシルなどの低級アルキル基が挙げられる。 R^3 としては、例えば水素原子、水酸基、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシなどの低級アルコキシ基、またはメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの低級アルキル基が挙げられる。 x は1～4の整数を示し、 R^1 、 R^2 における x はたがいに同一の数であっても異なる数であってもよい。これら一般式(I)の化合物の代表例としては、例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド；8-クロロ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド；8-*t*-ブチル-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどが挙げられる。なかでも、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドが好ましく使用される。

【0011】また、前記一般式(II)で表わされるジヒドロオキサフォスファフェナントレン系リン化合物における置換基 R^4 、 R^5 、 R^6 の例としては、各々前記一般式(I)の R^1 、 R^2 、 R^3 の場合と同様のものが挙げられる。 y は1～4の整数を示し、 R^4 、 R^5 における y はたがいに同一の数であっても異なる数であってもよい。また、 z は1～5の整数を示す。これら一般式(II)の化合物の代表例としては、例えば、10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキsid；10-(2, 3-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキsid；10-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキsidなどが挙げられる。なかでも、10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキsidが好ましく使用される。上記、一般式(I)及び／又は一般式で表わされるジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物は、一種単独で使用することも、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0012】これら(B)成分としての一般式(I)及

び／又は一般式(II)で表わされるジヒドロオキサホスファフェナントレン系リン化合物の配合量は、前記熱可塑性樹脂100重量部に対して、5～30重量部、好ましくは6～25重量部、さらに好ましくは7～20重量部である。添加量が5重量部未満では、十分な難燃性が得られず、V-2レベルに達しない。一方、添加量が30重量部を超えると、樹脂組成物の成形性及び耐衝撃性が低下する。

【0013】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂に前記の特定リン化合物を上記割合で添加したものであるが、さらに必要に応じて、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、紫外線吸収剤や他の光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアリルアミドなどの分散剤、帯電防止剤、他の無機充填剤や有機充填剤、着色剤などを添加することができる。

【0014】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の熱可塑性樹脂組成物の製造と同様にして製造することができる。また、製造時における各種添加剤の混合順序を適宜選ぶことができる。該組成物の添加・混練は、通常用いられている方法、例えばリボンタンブラー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などを用いる方法により行うことができる。このようにして得られた難燃性熱可塑性樹脂組成物は、優れた成形加工性(流動性)と耐熱性を保持していることから、各種電気・電子機器の材料部品などの成形体として好適に用いることができる。

【0015】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、評価のために行った各種試験方法は、以下のとおりである。

(1) 荷重撓み温度の測定

JIS K7207に準拠して、荷重歪み温度(高荷重)を測定した。

(2) 難燃性の測定

射出成形により得られた試験片(寸法12.7mm×12.7mm×1.4mm)をUL94規格に準拠して、難燃性を測定し、評価した。なお、評価は、V0、V1、V2、不適合の4ランクとした。

(3) 流動性(MI)

JIS K7210に準拠して、200℃、5kg荷重の条件で、10分当たりの押出量を測定した。

【0016】実施例1～5

難燃化剤として、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(HCA)、及び10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-1

0H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン=10-オキシド〔HCA-HQ〕を用いて、第1表に示す配合内容により、熱可塑性樹脂組成物を調製し、二軸スクリュー押出機（成形温度250℃）を用いて、押出しを行ない、ペレットを製造した。このようにして得られ

第1表

樹脂組成（重量部）	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
熱可塑性樹脂					
HIPS #1	100	100	100	-	-
ABS #2	-	-	-	100	100
難燃剤					
難燃剤 A #3	10	-	-	10	-
難燃剤 B #4	-	10	20	-	10
評価結果					
荷重挽み温度（℃）	72	86	88	75	87
難燃性（UL94）	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
流動性 MI（g/10分）	30	8	15	9	5

たペレットを用いて射出成形を行い射出試験片を作成し、荷重挽み温度、難燃性及び流動性を前記方法に従って測定した。結果を第1表に示す。

【0017】

【表1】

【0018】（注）

*1 HIPS：耐衝撃性ポリスチレン系樹脂〔出光石油化学（株）製、商品名；IDEMITSU PSIT 44〕

*2 ABS：奇美実業有限公司製、商品名；PA707

*3 難燃化剤A：三光株式会社製、商品名；HCA（9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド）

*4 難燃化剤B：三光株式会社製、商品名；HCA-HQ〔10-（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン=10-

第2表

樹脂組成（重量部）	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂					
HIPS #1	100	100	100	-	-
ABS #2	-	-	-	100	100
難燃剤					
赤燐 #5	-	-	8	-	-
TPP #6	-	10	-	-	10
評価結果					
荷重挽み温度（℃）	84	60	85	87	63
難燃性（UL94）	不適合	V-2	V-2	不適合	V-2
流動性 MI（g/10分）	7	35	4	1.2	10

オキシド〕

【0019】比較例1～5

難燃化剤として、赤燐、トリフェニルホスフェート（TPP）を用い、第1表に示す配合内容にて、熱可塑性樹脂組成物を調製し、二軸スクリュー押出機（成形温度250℃）を用いて、押出しを行ない、ペレットを製造した。このようにして得られたペレットを用いて射出成形を行い射出試験片を作成し、実施例1と同様にして、荷重挽み温度、難燃性及び流動性を測定した。結果を第2表に示す。

【0020】

【表2】

【0021】（注）

*1 第1表の注に同じ。

*2 第1表の注に同じ。

*5 燐化学工業株式会社製、赤燐（平均粒径：28μ

m)

*6 第八化学工業株式会社製、商品名；TPP（トリフェニルホスフェート）

第1表及び第2表の結果より、本発明における実施例1～5は、比較例1～5に比べ、荷重焼み温度（耐熱性）、難燃性及び流動性（成形加工性）の全てにおいて優れていることが分かる。

【0022】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性や成形加工性と共に難燃性に優れた難燃性樹脂組成物である。この樹脂組成物は、複雑で薄肉の成形体を無理なく成形することできることから、複雑で薄肉な形状やフック機構付き等の家電製品、OA（オフィスオートメーション）機器又は通信機器その他電気・電子機器のハウジング、ケース類、シャーシ部材若しくは内部部品、さらにトナーカートリッジ容器などに好適に用いられる。